

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10067906 A

(43) Date of publication of application: 10 . 03 . 98

(51) Int. Cl

C08L 33/00
C04B 26/06
C08K 5/101
C08L 57/00
// C04B111:54

(21) Application number: 09091175

(22) Date of filing: 09 . 04 . 97

(30) Priority: 19 . 04 . 96 JP 08 98186

(71) Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

(72) Inventor: KISHIMOTO YUICHIRO
IKEGAMI YUKIHIRO
KOYANAGI SEIYA
NAKAHARA SADAHITO

(54) ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC PREMIX, PRODUCTION OF ACRYLIC ARTIFICIAL MARBLE AND THICKENING AGENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic resin composition useful as a raw material of an acrylic premix having a stable quality and a high productivity, and excellent in handling property and forming processability, to provide a method for producing an acrylic artificial marble having a good appearance, and

to obtain a thickening agent.

SOLUTION: This acrylic resin composition contains a non-crosslinked polymer powder having 0.1-0.7g/ml range in bulk density, 60-200ml/100g range in oil absorbing amount for a linseed oil and 1/16 fold degree of swelling for methylmethacrylate, and an acrylic syrup consisting of (a) methylmethacrylate or a mixture of (meth)acryl-based monomer mixture, and (b) a polymethylmethacrylate or an acrylic copolymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67906

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 L 33/00
 C 04 B 26/06
 C 08 K 5/101
 C 08 L 57/00
 // C 04 B 111:54

識別記号

府内整理番号

F I

C 08 L 33/00
 C 04 B 26/06
 C 08 K 5/101
 C 08 L 57/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平9-91175

(71)出願人 000006035

(22)出願日 平成9年(1997)4月9日

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(31)優先権主張番号 特願平8-98186

(72)発明者 岸本 祐一郎

(32)優先日 平8(1996)4月19日

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

(33)優先権主張国 日本 (J P)

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 小柳 精也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系樹脂組成物、アクリル系プレミックス、アクリル系人工大理石の製造方法及び増粘剤

(57)【要約】

【課題】 品質が安定し、生産性が高く、取り扱い性や成形加工性に優れたアクリル系プレミックスの原料として有用なアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤の提供。

【解決手段】 嵍密度が0.1~0.7 g/m³の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60~200 ml/100 gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が1.6倍以上である非架橋重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 嵩密度が0.1～0.7g/m³の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200m³/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系单量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 重合体粉末の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする、請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。

【請求項4】 無機充填剤含有樹脂粒子をさらに含有することを特徴とする、請求項3記載のアクリル系プレミックス。

【請求項5】 請求項3記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤を均一混合すると同時に、増粘させて押し出し、所定の形状に連続的に賦型することによって得られるアクリル系プレミックス。

【請求項7】 請求項6記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。

【請求項8】 嵩密度が0.1～0.7g/m³の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200m³/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末からなる増粘剤。

【請求項9】 重合体粉末の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする、請求項8記載の増粘剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、品質が安定し、生産性が高く、取り扱い性や成形加工性に優れたアクリル系プレミックスの原料として有用なアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び増粘剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散させたいわゆるスラリーを成形型内

に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる方法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いため、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するため生産性が低い。また、スラリーの型内への充填性に問題があるために、成形品の形状が制限される。

【0003】 これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られるプレミックスを加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

【0004】 例えば、特開平5-32720号公報には、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末をアクリル系シラップに配合した、取扱い性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。また、特開平6-298883号公報には、アクリル系シラップに対して難溶性の熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れる人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。さらに、特開平6-313019号公報には、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末をアクリル系シラップに配合することによって、成型時のクラック発生を防止し、成形品の外観や増粘安定性を向上させることを特徴とする人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平5-32720号公報や特開平6-298883号公報に開示されているような樹脂粉末を用いてアクリル系シラップを増粘させるためには、大量の樹脂粉末が必要となるために、製造コストが高くなり、さらに、増粘に長時間を要するために生産性が低下するという問題点を有する。

【0006】 また、特開平6-313019号公報に開示されているような樹脂粉末を用いて増粘させる場合においても、加熱加圧成形が可能となるレベルまで増粘させるためには、長時間(24時間程度)のプレミックスの熟成が必要であるという問題点を有する。

【0007】 本発明の目的は、短時間で増粘するアクリル系樹脂組成物、生産性が高く、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、生産性が高く、外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法、及び、これら用途に好適な増粘剤を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について検討した結果、アクリル系シラップに特定の重合体粉末を増粘剤として含有させることによって、短時間で増粘するアクリル系樹脂組成物、高温成形に適し成形加工性に優れたアクリル系プレミックス、及び、生産性が高く表面外観の良好なアクリル系人工大理石の製造方法を見いだし、本発明を完成させた。

【0009】 すなわち、本発明は、嵩密度が0.1～

0.7 g/m¹の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60~200 m¹/100 gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末と、メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系单量体混合物(a)、及びポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)からなるアクリル系シラップを含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物に関するものであり、該アクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックスに関するものであり、該アクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤とを均一混合すると同時に、増粘させて押し出し、所定の形状に連続的に賦型することによって得られるアクリル系プレミックスに関するものであり、該アクリル系プレミックスを加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法に関するものであり、嵩密度が0.1~0.7 g/m¹の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60~200 m¹/100 gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末からなることを特徴とする増粘剤に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用される重合体粉末は、増粘剤として使用されるものであり、嵩密度が0.1~0.7 g/m¹の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60~200 m¹/100 gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末である必要がある。

【0011】これは、重合体粉末の嵩密度を0.1 g/m¹以上とすることによって、重合体粉末が飛散しにくくなり、その製造時における歩留まりが良好となり、重合体粉末をアクリル系シラップに添加、混合する際の粉立ちが減少し、作業性が良好になるためであり、また、0.7 g/m¹以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためである。好ましくは、0.15~0.65 g/m¹の範囲であり、さらに好ましくは、0.2~0.6 g/m¹の範囲である。

【0012】また、これは、重合体粉末のアマニ油に対する吸油量を60 m¹/100 g以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためであり、200 m¹/100 g以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるために、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系プレミックスを製造する際の混練性が良好になるためである。好ましくは、70~180 m¹/100 gの範囲であり、さらに好ましく

は、80~140 m¹/100 gの範囲である。

【0013】また、これは、重合体粉末のメチルメタクリレートに対する膨潤度を16倍以上とすることによって、アクリル系シラップを増粘させる効果が十分なものとなるためである。より好ましくは20倍以上である。

【0014】さらに、これは、重合体粉末が非架橋重合体粉末であることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、また、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。このような傾向は、非架橋重合体粉末がアクリル系シラップ中で膨潤した後、すみやかにその一部または全部が溶解することに起因すると考えられる。増粘効果と増粘時間のバランスを考慮に入れると、非架橋重合体からなる重合体粉末の重量平均分子量は、10万以上が好ましい。より好ましくは10万~350万の範囲であり、さらに好ましくは30万~300万の範囲であり、特に好ましくは50~200万の範囲である。なお、本発明において、非架橋重合体粉末とは、少なくとも表層部が非架橋重合体から構成されている重合体粉末のことである。

【0015】本発明で使用される重合体粉末の比表面積は、特に限定されるものではないが、1~100 m²/gの範囲であることが好ましい。

【0016】これは、重合体粉末の比表面積を1 m²/g以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあり、また、100 m²/g以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるために、増粘時の取り扱い性が良好となり、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系プレミックスを製造する際の混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは3~100 m²/gの範囲であり、さらに好ましくは5~100 m²/gの範囲である。

【0017】重合体粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、1~250 μmの範囲であることが好ましい。これは、平均粒子径を1 μm以上とすることによって、粉末の粉立ちが減少し、重合体粉末の取扱い性が良好となる傾向にあり、250 μm以下の場合とすることによって、得られる成形材料の外観、特に光沢と表面平滑性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、5~150 μmの範囲であり、さらに好ましくは、10~70 μmの範囲である。

【0018】本発明で使用される重合体粉末は、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であることが好ましい。こ

れは、重合体粉末が二次凝集体の形状を有する場合は、アクリル系シラップ成分の吸収速度が速く、増粘性が極めて良好となる傾向にあるためである。

【0019】また、この場合においては、重合体粉末の一次粒子の平均粒子径は0.03～1μmの範囲であることが好ましい。これは、一次粒子の平均粒子径を0.03μm以上とすることによって、二次凝集体である重合体粉末製造時の歩留まりが良好となる傾向にあり、1μm以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系樹脂組成物を御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。より好ましくは、0.07～0.7μmの範囲である。

【0020】重合体粉末を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではないが、得られるアクリル系人工大理石の外観等の点を考慮に入れると、アクリル系重合体であることが好ましい。

【0021】重合体粉末の構成成分としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性を考慮に入れると（メタ）アクリル系単量体が好ましい。

【0022】さらに本発明で使用される重合体粉末は、それらを形成する重合体の化学的組成、構造、分子量等が互いに異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア／シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋性重合体であっても良いが、シェル相は非架橋重合体である必要がある。

【0023】重合体粉末のコア相及びシェル相の構成成分としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独

で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性が高まる点から、シェル相はメチルメタクリレートを主成分として用いることが好ましい。

【0024】また、コア相を架橋させる場合には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジ

10 オールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及び、（メタ）アクリル酸とポリエチングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリ

20 スリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体を構成成分として使用することができ、これらは単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0025】また、本発明の重合体粉末は、無機充填剤を含有していくても良いが、増粘効果をより高いものにするためには、無機充填剤を含有しない方が好ましい。

【0026】重合体粉末の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の公知の方法で得ることができ。中でも、乳化重合で得られたエマルションに噴霧乾燥、フリーズドライ、塩／酸沈殿等の処理を行って重合体粉末を得る方法が、製造効率が良好であり好ましい。

【0027】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、メチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、及びポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体（b）からなるものである。

【0028】アクリル系シラップを構成するメチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）は、好ましくは、メチルメタクリレートを50～100重量%の範囲で含有する不飽和単量体あるいは不飽和単量体混合物である。アクリル系シラップ中における（a）成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると、30～90重量%の範囲が好ましい。これは、（a）成

分の含有量を30重量%以上とすることによって、シラップが低粘度となり、その取扱い性が良好となり、また、(a)成分の含有量を90重量%以下とすることによって、硬化時の収縮率が低くなる傾向にあるためである。より好ましくは40~85重量%、さらに好ましくは50~80重量%の範囲である。

【0029】(a)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の单量体としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の单官能性单量体、及び、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、及び、(メタ)アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性单量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0030】本発明のアクリル系樹脂組成物を用いて得られる成形品に、強度、耐溶剤性、耐熱性、寸法安定性等を付与させるためには、(a)成分中に多官能性单量体を含有させるのが好ましい。この場合、多官能性单量体の使用量は特に限定されないが、上記の効果を有効に得るためにには、(a)成分中3~50重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0031】また、特に、(a)成分に使用する单量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用すると、きわめて表面光沢の優れた成形品が得られるので好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと他の多官能性单量体を併用しても良い。ネオペンチルグリコールジメタクリレートの配合量は、限定されるものではないが、(a)成分中のメチルメタクリレート以外の单量体中に50重量%以上が好ましい。

【0032】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップを構成するポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)は、好ましくはメチルメタクリレート構造の繰り返し単位が50~100モル%の範囲であるアクリル系重合体である。

【0033】アクリル系シラップ中における(b)成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると10~70重量%の範囲が好ましい。より好ましくは15~60重量%、さらに好ましくは20~50重量%の範囲である。

【0034】(b)成分は、架橋重合体でも非架橋重合体でも良く、必要に応じて適宜選択することができるが、得られる樹脂組成物の流動性や成形材料の機械的強度を考慮に入れると、その重量平均分子量は、15,000~300,000の範囲であることが好ましい。より好ましくは、25,000~250,000の範囲である。

【0035】(b)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の構成成分としては、例えば、上記の(a)成分で使用される单量体をそのまま適用することができる。(b)成分は、二種以上を併用して使用することができ、必要に応じて上記の多官能性单量体を共重合させることもできる。(b)成分は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法により製造することができる。

【0036】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、(a)成分中に(b)成分を溶解したものでも良いし、(a)成分を部分重合することによって(a)成分中にその重合体である(b)成分を生成したものでも良いし、あるいは、この部分重合したものにさらに(a)成分を添加したもの、又は部分重合したものにさらに(b)成分を添加したものでも良い。

【0037】本発明のアクリル系樹脂組成物中における、重合体粉末とアクリル系シラップの含有量は特に限定されないが、アクリル系シラップ100重量部に対して、重合体粉末が0.1~100重量部の範囲であることが好ましい。これは、重合体粉末の使用量を0.1重量部以上とすることによって、高い増粘効果が発現される傾向にあり、100重量部以下とすることによって、重合体粉末の分散性が良好になり、また、コスト的に有利になる傾向にあるためである。より好ましい重合体粉末の使用量は1~80重量部の範囲である。

【0038】本発明のアクリル系樹脂組成物は、さらに無機充填剤、その他必要に応じて添加剤等を配合することによって、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系プレミックスとなる。本発明のアクリル

系プレミックスは、べたつきが無く、ハンドリング性が良く、計量等が容易であるという特徴を有するものである。

【0039】本発明のアクリル系プレミックスにおいては、無機充填剤は、アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、50～400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、400重量部以下とすることによって、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0040】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、本発明のアクリル系プレミックスを人工大理石用成形材料として使用する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0041】本発明のアクリル系プレミックスには、必要に応じて、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、メチルエチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル等の有機過酸化物やアゾ化合物等の硬化剤、ガラス繊維、炭素繊維等の補強材、着色剤、低収縮剤等の各種添加剤を添加することができる。また、特に、ステアリン酸亜鉛を添加することによって、さらに光沢に優れた成型品を得ることができる。ステアリン酸亜鉛の配合量は、特に限定されないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して、0.05～4.0重量部の範囲が好ましい。より好ましくは、0.1～2.0重量部の範囲である。

【0042】また、本発明のアクリル系プレミックスに、さらに無機充填剤含有樹脂粒子を配合し成形することにより、鮮明な石目模様を有し意匠性に優れた御影石調人工大理石を得ることができる。これは、本発明のアクリル系プレミックスは、熟成期間を必要とせず、混練終了後短時間で増粘するので、無機充填剤含有樹脂粒子の膨潤に起因する、石目部分の界面のボケが抑制されたためと考えられる。

【0043】無機充填剤含有樹脂粒子の配合量は、特に制限はないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して1～200重量部の範囲であることが好ましい。これは、無機充填剤含有樹脂粒子の配合量を1重量部以上とすることによって、意匠性の良い石目模様が得られる傾向にあり、200重量部以下とすることによって、

アクリル系プレミックスの製造時における混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは10～100重量部の範囲である。

【0044】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でも良く、架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂などを挙げができるが、本発明のアクリル系樹脂組成物との親和性が高く、美しい外観をした成形品が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする非架橋アクリル系重合体を含有するものでも良い。

【0045】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する無機充填剤は、樹脂100重量部に対して50～400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、無機充填剤の使用量を400重量部以下とすることによって、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0046】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、御影石調人工大理石用を製造する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、溶融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0047】無機充填剤含有樹脂粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法などによって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成型物を粉碎し、ふるいにより分級する方法が挙げられる。例えば、上述のように成形したアクリル系人工大理石を粉碎し、分級する方法が好ましい。

【0048】本発明においては、1種類、あるいは色や粒径の異なる2種類以上の無機充填剤含有樹脂粒子を使用することができる。また、無機充填剤含有樹脂粒子の粒径は、成型品の肉厚以下であれば特に限定されない。

【0049】本発明のアクリル系樹脂組成物およびこれを用いたアクリル系プレミックスを得るための各構成成分の混合方法は、高粘度の物質を効率よく混合できる方法であれば特に限定されない。

【0050】特に、本発明のアクリル系樹脂組成物は短時間で増粘するので、アクリル系樹脂組成物の各構成成分と無機充填剤とを均一混合すると同時に増粘させて押し出し、所定の形状に賦型することによって、アクリル系プレミックスを連続的に製造することができる。この押し出しには、公知の種々の方法を用いることができるが、中でも、混練押し出し機が好適に用いられる。

【0051】混練押し出し機は、内部に混練機能と押し出し機能を有するものであればよく、例えばスクリュを

担持するものが挙げられるが、これに限定されるものではない。このスクリュは、混練時に発熱を極力小さくする形状が好ましく、また、スクリュ内部に冷却水を通水可能とすることはさらに好ましい。冷却に関しては、スクリュのみならず、スクリュ周辺も冷却することが好ましく、公知の方法が用いられる。また、スクリュの直徑、長さ、溝深さ、回転数、温度等は要求される混練物の処理量や物性等により適宜選定すればよい。さらに、スクリュは1軸でも2軸でも3軸でもよく、特に限定されるものではない。

【0052】次に、本発明のアクリル系プレミックスの連続製造方法の一例について、図を用いて説明する。

【0053】図1に示す装置を用い、プレミックスの構成成分のうち、液状成分をタンク1に投入する。ここで用いる液状成分としては、送液管(a)2、送液ポンプ3、送液管(b)4を通過するものであれば、前述した各種構成成分の様々な組み合わせが可能である。例えば、シラップと硬化剤や内部離型剤等の添加剤との組み合わせが挙げられる。各種成分が混合された液状成分を用いる場合は、タンク1に投入する前に、あらかじめ各種成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

【0054】タンク1、送液管(a)2、送液ポンプ3、送液管(b)4は、接液部が液状成分に化学的に侵されない材質を選定することが好ましい。また、送液ポンプ3は、例えばギアポンプやスネークポンプに代表されるような定量供給性能を有するものであればよく、液状成分の粘度等の物性を考慮して選定することが好ましい。

【0055】一方、アクリル系プレミックスの構成成分のうち、粉体状成分を容器5に投入する。ここで用いる粉体状成分としては、定量フィーダ6、配管7を通過するものであれば、前述した各種構成成分の様々な組み合わせが可能である。また、構成成分の種類数に応じて、別の容器5、定量フィーダ6、配管7の組み合わせをさらに追加しても構わない。各種成分が混合された粉体状成分を用いる場合は、容器5に投入する前に、あらかじめ各種成分を計量し、十分に混合しておくことが好ましい。

【0056】粒径や比重が異なる成分が混合された粉体状成分を容器5に投入する場合は、容器5内で分級してしまう可能性があるため、容器5は攪拌翼等の混合が可能な性能を有することが好ましい。また、容器5は粉体状成分によって化学的、物理的に影響されない材質を用いることが好ましい。

【0057】定量フィーダ6は、例えばスクリュフィーダのようなものであり、このような粉体移送能力を有するものであればよい。定量フィーダ6の供給量と、送液ポンプ3の供給量の比率(重量比率)はできる限り一定が好ましい。従って、液状成分と粉体状成分とは常に重量を計測しながらホッパ8への投入量を制御されること

が好ましい。制御方法は、例えばタンク1及び容器5の重量を計測する方法や、その他公知の方法を用いることができる。

【0058】配管7は、粉体状成分をホッパ8へ投入するためのものである。ホッパ8に供給された液状成分及び粉体状成分は、混練押し出し機9に供給される。供給された液状成分及び粉体状成分は、混練押し出し機9によって混練されると同時に、その混練物は混練押し出し機中で増粘してプレミックスとなる。

10 【0059】押し出しダイ10は、混練押し出し機9の先端に設置されており、連続的に押し出されたプレミックスの断面形状を規制する。増粘したプレミックスは、ダイ10より押し出されることにより、所定の形状を有するプレミックスに賦型される。このプレミックス賦型物は、カッタ11により所定の長さに切断される。カッタ11は、例えばギロチンカッタのようなものであり、また、同等の機能を有するものであればこれに限定されるものではない。

【0060】図2は、シート状に賦型されたプレミックスの一例を模式的に示したものである。図2中、Pは長さ、Qは厚さ、Rは幅を示す。P、Q、Rはそれぞれ所望の寸法に適宜調整すればよい。このプレミックス賦型物は熟成が不要で、得られた直後に成形金型に搬送し、成形を行うことができる。

【0061】また、このプレミックス賦型物はドレープ性を有しているため、図1に示すように、ダイ10より吐出された後は、コンベア12等にて搬送することができる。成形までの搬送に時間要する場合には、図1に示すように、上下をカバーフィルム13や14にて覆い、プレミックス賦型物の性状を保持することが好ましい。これらカバーフィルム13、14は、プレミックス賦型物に含有される単量体等に対し、バリア性のあるものを使用することが好ましい。また、プレミックス賦型物を搬送する場合には、賦型形状を保持するために、容器等に収納しておくことが好ましい。

【0062】本発明のアクリル系人工大理石は、本発明のアクリル系プレミックスを成形型内に充填し、これを加熱加圧硬化することによって得ることができる。この加熱加圧硬化の具体的な方法としては、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等があるが、特に限定されるものではない。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。例中の部および%は、全て重量基準である。

【0064】・重合体粉末の物性

平均粒子径：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置(LA-910、堀場製作所製)を用いて測定した。

【0065】嵩密度：JIS R 6126-1970に基づいて測定した。

【0066】吸油量：JIS K 5101-1991

に基づいて測定し、バテ状塊がアマニ油の最後の一滴で急激に柔らかくなる直前を終点とした。

**【0067】重量平均分子量：G P C法による測定値
(ポリスチレン換算)**

膨潤度：100m1のメスシリンダーに重合体粉末を投入し、数回軽くたたいて5m1詰めた後、10℃以下に冷却したメチルメタクリレートを全量が100m1となるように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌する。その後、メスシリンダーを25℃の恒温槽で1時間保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前の体積(5m1)との比によって示した。

【0068】比表面積：表面積計 S A - 6 2 0 1 (堀場製作所製) を用いて、窒素吸着法で測定した。

【0069】・アクリル系シラップの物性

重量平均分子量：G P C法による測定値

(1) 重合体粉末(P-1～P-3)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルфон酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.08μmのエマルションを得た。

【0070】得られたエマルションをヤマト科学社製パルビスGB-22型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が8μmの非架橋重合体粉末(P-1)を得た。

【0071】同様に得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末(P-2)を得た。

【0072】同様に得られたエマルションをアンハイドロ社製No.62TF型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が100μmの非架橋重合体粉末(P-3)を得た。得られた非架橋重合体粉末(P-1～P-3)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0073】(2) 重合体粉末(P-4)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水625部、アルキルジフェニルエーテルジスルfon酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)3部、過硫酸カリウム0.5部を

仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.11μmのエマルションを得た。

【0074】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が50μmの非架橋重合体粉末(P-4)を得た。得られた(P-4)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0075】(3) 重合体粉末(P-5)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルfon酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート480部、エチルアクリレート20部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.20μmのエマルションを得た。

【0076】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／60℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末(P-5)を得た。得られた(P-5)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0077】(4) 重合体粉末(P-6)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルfon酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0078】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末(P-6)を得

た。得られた（P-6）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0079】(5)重合体粉末（P-7）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.15部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート350部を3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0080】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmで、コア相が架橋重合体、シェル相が非架橋重合体であるコア／シェル構造を有する重合体粉末（P-7）を得た。得られたコア／シェル構造を有する重合体粉末の膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0081】(6)重合体粉末（P-8）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、ポリカルボン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ポイズ530）5部、過硫酸カリウム2部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）3部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.6μmのエマルションを得た。

【0082】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が25μmの非架橋重合体粉末（P-8）を得た。得られた（P-8）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0083】(7)重合体粉末（P-9）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製、商品名エマルゲン930）5部、過硫酸カリウム1.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メ

チルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）10部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0084】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末（P-9）を得た。得られた（P-9）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0085】(8)重合体粉末（P-10）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）5部、過硫酸カリウム0.15部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアル

キルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.15μmのエマルションを得た。

【0086】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末（P-10）を得た。得られた（P-10）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0087】(9)重合体粉末（P-11）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）5部、過硫酸カリウム0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアル

キルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.18μmのエマルションを得た。

【0088】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末（P-11）を得た。得られた（P-11）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物

性値を表1に示す。

【0089】(10)重合体粉末（P-12）の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルフォン酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスSS-H）5部、過硫酸カリウム0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアル

キルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOTP）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.18μmのエマルションを得た。

【0090】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度／出口温度=150℃／90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末（P-12）を得た。得られた（P-12）はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物

性値を表1に示す。

【0089】(10)重合体粉末(P-12)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルфон酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム2.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、n-ドデシルメルカプタン3部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、2時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0090】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末(P-12)を得た。得られた(P-12)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0091】(11)重合体粉末(P-13)の製造例
滴下する単量体がメチルメタクリレート497.5部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート2.5部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-6)の製造例と同様な方法で乳化重合、噴霧乾燥を行い、二次凝集体粒子の平均粒子径が18μmの架橋重合体粉末(P-13)を得た。得られた(P-13)の膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0092】(12)重合体粉末(P-14)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエーテルジスルfon酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート350部、n-ブチルアクリレート150部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.15μmのエマルションを得た。

【0093】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=120℃/50℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が30μmの非架橋重合体粉末(P-14)を得た。得られた(P-14)の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

【0094】(13)重合体粉末(P-15)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置

に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度8.8%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、アソビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が88μmの非架橋重合体粉末(P-15)を得た。得られた(P-15)の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

10 【0095】(14)重合体粉末(P-16)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度8.8%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、アソビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、300rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が350μmの非架橋重合体粉末(P-16)を得た。得られた(P-16)の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

【0096】(15)重合体粉末(P-17)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度8.8%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート2部、ノルマルドデシルメルカプタン0.4部、アソビスイソブチロニトリル1.2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、500rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が30μmの架橋重合体粉末(P-17)を得た。得られた(P-17)の膨潤度は5.6であった。その他の物性値を表1に示す。

30 【0097】(16)アクリル系シラップ中のポリメチルメタクリレート(B-1)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度8.8%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ノルマルドデシルメルカプタン2部、アソビスイソブチロニトリル2部を溶解させた单

量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400 rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径が9.3 μmのポリメチルメタクリレート(B-1)を得た。得られた(B-1)の重量平均分子量は4万であった。その物性値を表2に示す。

【0098】(17) アクリル系シラップ中のアクリル系共重合体(B-2)の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート376部、メチルアクリレート24部、ノルマルドデシルメルカブタン1.2部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる単量体溶液であること以外は、製造例(14)と同様の方法でアクリル系共重合体(B-2)を得た。得られた(B-2)の平均粒子径は35.0 μmで、重量平均分子量は12万であった。その物性値を表2に示す。

【0099】(18) アクリル系シラップ中のアクリル系共重合体(B-3)の製造例

投入する単量体溶液が、メチルメタクリレート368部、n-ブチルアクリレート32部、ノルマルドデシルメルカブタン1.6部及びアゾビスイソブチロニトリル2部からなる単量体溶液であること以外は、製造例(14)と同様の方法でアクリル系共重合体(B-3)を得た。得られた(B-3)の平均粒子径は35.0 μmで、

重量平均分子量は7万であった。その物性値を表2に示す。

【0100】(19) 無機充填剤含有樹脂粒子(C)の製造例

メチルメタクリレート69%、エチレングリコールジメタクリレート2%、上記製造例(16)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)29%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パープルZ)2.0部内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部、白色無機顔料又は黒色無機顔料0.25部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-2)30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。

【0101】次に、このアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧

硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石をクラッシャーで粉碎し、平均粒子径が35.0 μmの白色又は黒色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を得た。この粒子(C)の粉体特性を表3に示す。

【0102】

【表1】

重合体粉末	重合体粉末の組成	重合体粉末の粉体特性						
		一次粒子の平均粒子径(μm)	二次凝聚粒子の平均粒子径(μm)	高密度(g/ml)	吸油量(ml/100g)	摩耗度(倍)	比表面積(cm ² /g)	
P-1	MMA=100	0.08	8	0.25	120	20倍以上	5.5	60万
P-2	MMA=100	0.08	30	0.40	100	20倍以上	5.1	60万
P-3	MMA=100	0.08	100	0.60	80	20倍以上	4.2	60万
P-4	MMA=100	0.11	50	0.50	90	20倍以上	4.9	90万
P-5	MMA/EA=98/2	0.20	20	0.38	100	20倍以上	2.6	70万
P-6	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	5.0	140万
P-7	ジ相:MMA/BDMA=99.9/0.1 シル相:MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	5.1	シル相 140万
P-8	MMA=100	0.60	25	0.38	100	20倍以上	8.5	65万
P-9	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	5.0	40万
P-10	MMA=100	0.15	20	0.38	100	20倍以上	3.0	250万
P-11	MMA=100	0.18	20	0.38	100	20倍以上	2.4	380万
P-12	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	5.0	5万
P-13	MMA/BDMA=99.5/0.5	0.18	18	0.38	95	20倍以上	2.4	-
P-14	MMA/nBA=70/30	0.15	30	0.60	60	1.2	0.3	60万
P-15	MMA=100	8.8	-	0.70	50	1.2	0.1	120万
P-16	MMA=100	35.0	-	0.73	50	1.2	0.07	120万
P-17	MMA/NPGDMA=99.5/0.5	3.0	-	0.57	50	5.6	0.2	-

MMA: メチルメタクリレート、EA: エチルアクリレート、BDMA: 1,3-ブチレングリコールジメタクリレート
nBA: n-ブチルアクリレート、NPGDMA: ネオベンチルグリコールジスタクリレート

重合体(b)	重合体(b)の組成	重合体(b)の粉体特性				
		平均粒子径(μm)	嵩密度(g/ml)	吸油量(ml/100g)	膨潤度(倍)	比表面積(m²/g)
B-1	MMA=100	9.3	0.70	4.5	1.2	0.07
B-2	MMA/MA=94/6	35.0	0.73	4.5	1.2	0.07
B-3	MMA/nBA=92/8	35.0	0.73	4.5	1.2	0.07

MMA: メチルメタクリレート、MA: メチルアクリレート、nBA: n-ブチルアクリレート

【0104】

【表3】

無機充填剤含有樹脂粒子	無機充填剤含有樹脂粒子の粉体特性				
	平均粒子径(μm)	嵩密度(g/ml)	吸油量(ml/100g)	膨潤度(倍)	比表面積(m²/g)
C	35.0	0.82	4.5	1.1	15

【0105】 [実施例1] メチルメタクリレート35%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート30%、ポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製、商品名パークミルD)1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに製造例(1)で得た重合体粉末(P-1)25部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表4に示す。

【0106】 次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度140℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

【0107】 [実施例2~10] 表4に示す条件に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。なお、硬化剤の欄の「パープチルZ」は、t-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パープチルZ)を示し、「パーキサ3M」は、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(日本油脂(株)製、商品名パーキサ3M)を示し、「AIBN」は、アソビスイソブチロニトリル(和光純薬工業(株)製、商品名V-60)を示し、「パープチルO」は、t-ブチルパーオキシオクテート(日本油脂(株)製、商品名パープチルO)を示す。実施例2~8のアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきが無く、取り扱い性が良好であった。実施例9及び10のアクリル系プレミックスは、混練後室温で熟成させると、べたつきが無く、取り扱い性が良好であったが、その熟成には16時

間以上を要した。

【0108】 次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、表4に示す条件に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法(但し、実施例6~10の金型圧力50kg/cm²)で、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。表4に各結果を示すように、得られた各人工大理石の表面の外観は極めて良好であった。

【0109】 [比較例1~5] 表4に示すように、重合体粉末(P-6)の代わりに、重合体粉末(P-13)、(P-14)、(P-15)もしくは(P-16)、又は、白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を用いること以外は、実施例6と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。比較例1~3のアクリル系プレミックスを室温で熟成して増粘させたが、増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。また、比較例4及び5のアクリル系プレミックスは、混練後20時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0110】 次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例6と同様の方法で、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。表4に結果を示すように、得られた各アクリル系人工大理石の表面は光沢が高かったが、ピンホールがあり表面平滑性が低く、外観が不良であった。

【0111】 [実施例11] メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート27%、40ポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パープチルZ)1.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)150部と上記製造例(18)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて70部を添加し、さらに重合体粉末(P-2)30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは、混練直

後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0112】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加压硬化させ、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0113】【実施例12～18】表5に示す条件に変更したこと以外は、実施例11と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。得られた各アクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきが無く、取り扱い性が良好であった。

【0114】次に、各アクリル系プレミックスを用い、表5に示す条件に変更したこと以外は、実施例11と同様の方法で、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。表5に各結果を示すように、得られた各御影石調人工大理石の表面の外観は良好であった。

【0115】【比較例6及び7】表5に示すように、重合体粉末(P-2)の代りに、重合体粉末(P-13)又は(P-15)を用いること以外は、実施例13と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。これら各アクリル系プレミックスを室温で熟成して増粘させたが、増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0116】次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例13と同様の方法で、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた各人工大理石の表面は光沢が高かったが、石目模様がややぼやけており、また石目模様にムラがあり、意匠性に劣るものであった。

【0117】【比較例8】表5に示す条件に変更したこと以外は、実施例11と同様の方法でアクリル系プレミックスを得た。このアクリル系プレミックスは、混練後20時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0118】次に、このアクリル系プレミックスを用い、実施例11と同様の方法で、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた各人工大理石の表面は光沢が低く、石目模様がぼやけており、また石目の模様ムラもひどく、極めて意匠性に劣るものであった。

【0119】【実施例19】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート25%、エチレングリコールジメタクリレート2%、ポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部をSUS製容器内に投入し、これに、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油

脂(株)製、商品名パープルZ)3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、103.5g/分の速度で混練押し出し機(栗本鐵工所製KRCニーダー、スクリュ一直径=50mm、L/D=13.7)に付属するホッパに連続的に送液した。

【0120】一方、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ1に付属するSUS製容器内に投入し、220g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

【0121】さらに、重合体粉末(P-2)をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ2に付属するSUS製容器内に投入し、25g/分の速度で押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

【0122】上記の方法で、アクリル系シラップ、重合体粉末及び無機充填剤を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端口より紐状のアクリル系プレミックスを連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。得られたアクリル系プレミックスは、熟成が不要であり、押し出し機先端口より出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

【0123】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加压硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

【0124】【実施例20】混練押し出し機先端にダイを取り付ける以外は、実施例19と同様な方法で混練押し出し機に材料を連続的に投入して、シート状のアクリル系プレミックス賦型物を得た。得られたアクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

【0125】次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例19と同様にして、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

【0126】【実施例21～25】表6に示すように、重合体粉末(P-2)の代わりに、重合体粉末(P-4)、(P-7)、(P-8)、(P-9)、(P-10)を用いること以外は、実施例20と同様な方法で、シート状アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られ

た各アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

【0127】次に、これら各シート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例19と同様にして、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られた人工大理石の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高く、外観は極めて良好であった。

【0128】【比較例9～11】重合体粉末(P-2)の代わりに、重合体粉末(P-13)、(P-16)、(P-17)を用いること以外は実施例20と同様な方法で、アクリル系プレミックスを押し出した。得られたアクリル系プレミックスは、増粘が不十分であり、シート形状をとどめず、また、べたつきが激しく、取り扱い性が極めて不良であった。

【0129】次に、これら各アクリル系プレミックスを用い、実施例19と同様にして、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石の表面には混練ムラに起因する無機充填剤凝集物の欠陥があり、表面平滑性が低く、外観が極めて不良であった。

【0130】【実施例26】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15%、エチレングリコールジメタクリレート2%、ポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなるアクリル系シラップ100部をSUS製容器内に投入し、これに、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パープチルZ)3部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、エアーモーターで駆動された攪拌翼にて混合した。これを川崎重工業製ギアポンプにて、103.5g/分の速度で混練押し出し機(栗本鐵工所製KRCニーダー、スクリュ一直径=50mm、L/D=13.7)に付属するホッパに連続的に送液した。

【0131】一方、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ1に付属するSUS製容器内に投入し、170g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

【0132】また、黒色及び白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ2に付属するSUS製容器内に投入し、70g/分の速度で混練押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

【0133】さらに、重合体粉末(P-2)をクマエンジニアリング製スクリューフィーダ3に付属するSUS製容器内に投入し、25g/分の速度で押し出し機に付属するホッパに連続的に投入した。

【0134】上記の方法で、アクリル系シラップ、重合体粉末、無機充填剤及び無機充填剤含有樹脂粒子を定量的に連続投入して、混練押し出し機内にて混練と同時に増粘させて押し出し、混練押し出し機先端口より紐状のアクリル系プレミックスを連続的に得た。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。得られた石目調アクリル系プレミックスは、熟成が不要であり、押し出し機先端口より出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

10 【0135】次に、この得られた石目調アクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0136】【実施例27】混練押し出し機先端にダイを取り付ける以外は、実施例26と同様な方法で混練押し出し機に材料を連続的に投入して、シート状の石目調アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られた石目調アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

【0137】次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0138】【実施例28～29】表7に示すように、重合体粉末(P-2)の代わりに、重合体粉末(P-9)または(P-10)を用いること以外は、実施例27と同様な方法で、シート状の石目調アクリル系プレミックス賦型物を得た。得られた石目調アクリル系プレミックス賦型物は、熟成が不要であり、ダイより出た直後でも、べたつきのない取り扱い性の良好な餅状物であった。

【0139】次に、このシート状アクリル系プレミックス賦型物を用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた御影石調人工大理石の表面は欠陥が全くない鏡面状態であり、光沢が極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラがなく、非常に意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0140】【比較例12】表7に示すように、増粘剤(重合体粉末)は使用せず、アクリル系シラップ、無機充填剤及び無機充填剤含有樹脂粒子を定量的に連続投入

して、石目調アクリル系プレミックスをダイより押し出した。混練押し出し機中に材料が滞在する時間は約4分であった。投入する方法は、実施例26と同様の方法（ただし、スクリューフィーダ1からの投入速度は200g／分、スクリューフィーダ2からの投入速度は100g／分）とした。得られた石目調アクリル系プレミックスは、増粘が不十分であり、シート形状をとどめず、また、べたつきが激しく、取り扱い性が極めて不良であ

った。次に、このアクリル系プレミックスを用い、実施例26と同様にして、厚さ10mmの御影石調アクリル系人工大理石を得たが、得られた成形品は光沢が低く、石目模様がぼやけており、また、石目の模様ムラもひどく、極めて意匠性に劣るものであった。

【0141】

【表4】

	重合体粉末		シラップ		無機充填剤	開始剤		内部離型剤		BMCの 増粘性	成形温度 (°C)	成形品の外観	
	No.	添加量 (重量部)	組成 (重量%)	添加量 (重量部)		添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	種類			光沢	表面平滑性
実施例1	P-1	2.5	MMA/NPGDMA/B-1=50/30/35	1.00	2.00	N-ブチル	1.5	メチル酸亜鉛	0.5	○	140	○	○
実施例2	P-2	3.0	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	N-ブチル	1.5	メチル酸亜鉛	0.6	○	130	○	○
実施例3	P-3	4.0	MMA/BDMA/B-2=65/15/20	1.00	1.90	N-ブチル	1.5	メチル酸亜鉛	0.5	○	120	○	○
実施例4	P-4	2.5	MMA/EDMA/B-3=65/3/32	1.00	2.10	AIBN	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	○	110	○	○
実施例5	P-5	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	AIBN	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	○	100	○	○
実施例6	P-6	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	○	95	○	○
実施例7	P-7	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	○	95	○	○
実施例8	P-8	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	○	95	○	○
実施例9	P-11	2.5	MMA/NPGDMA/B-1=40/25/35	1.00	1.70	N-ブチル	1.5	メチル酸亜鉛	0.5	○	130	○	○
実施例10	P-12	2.5	MMA/NPGDMA/B-1=40/25/35	1.00	1.70	N-ブチル	1.5	メチル酸亜鉛	0.5	○	130	○	○
比較例1	P-13	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	△	95	○	△
比較例2	P-14	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	△	95	○	△
比較例3	P-15	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	△	95	○	×
比較例4	P-16	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	×	95	○	×
比較例5	C	2.0	MMA/TMP TMA/B-1=58/7/35	1.00	2.50	N-ブチル	1.3	メチル酸亜鉛	1.0	×	95	○	×

MMA：メチルメタクリレート、NPGDMA：ネオベンチルグリコールジメタクリレート、BDMA：1,3-ブチレンジカルボン酸ジメタクリレート、EDMA：エチレンジカルボン酸ジメタクリレート、TMP TMA：トリメチロールプロパントリメタクリレート、AIBN：アソビスイソブチロニトリル

【0142】

30 【表5】

	シラップ組成(重量%)	BMC組成(重量部)					増粘性	成形温度 (°C)	成形品の外観			
		シラップ	無機 充填剤	増粘剤	無機充填剤 含有樹脂粒子	開始剤			光沢	石目模様の 鮮明性	石目の 模様ムラ	
実施例11	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-2 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
実施例12	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/14/13/35	1.00	1.50	P-2 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
実施例13	MMA/EDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-2 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
実施例14	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-2 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	5.0	○	130	○+	○
実施例15	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-2 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
実施例16	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/13/35	1.00	1.70	P-2 2.5	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 2.5	0.5	○	130	○	○
実施例17	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.60	P-9 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
実施例18	MMA/NPGDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-10 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	○	130	○	○
比較例6	MMA/EDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-13 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	△	130	○	△
比較例7	MMA/EDMA/B-1=48/27/25	1.00	1.50	P-15 3.0	7.0	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	△	130	○	△
比較例8	MMA/EDMA/B-1=48/27/25	1.00	2.00	使用せず	1.00	N-ブチル	メチル酸亜鉛 1.5	0.5	×	130	△	×

MMA：メチルメタクリレート、NPGDMA：ネオベンチルグリコールジメタクリレート、EDMA：エチレンジカルボン酸ジメタクリレート

【0143】

【表6】

	重合体粉末		シラップ		無機充填剤	開始剤		内部離型剤		成形温度(℃)	プレミックスの増粘性及び離型物の形状安定性	成形品の外観	
	No.	添加量(重量部)	組成(重量%)	添加量(重量部)		種類	添加量(重量部)	種類	添加量(重量部)			光沢	表面平滑性
実施例 19	P-2	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	130	○	○	○
実施例 20	P-2	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
実施例 21	P-4	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
実施例 22	P-7	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
実施例 23	P-8	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
実施例 24	P-9	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
実施例 25	P-10	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	○	○	○
比較例 9	P-11	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	×	×	×
比較例 10	P-15	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	×	×	×
比較例 11	P-17	2.5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/25	100	2.20	バ-ブチル 2.5	3.0	石けん酸亜鉛	0.5	〃	×	×	×

MMA: メチルメタクリレート、NPGDMA: ネオベンチルグリコールジメタクリレート、EDMA: エチレングリコールジメタクリレート

【0144】

20 【表7】

	シラップ組成(重量%)	BMC組成(重量部)					成形温度(℃)	プレミックスの増粘性及び離型物の形状安定性	成形品の外観		
		シラップ	無機充填剤	増粘剤	無機充填剤 含有樹脂粒子	開始剤			光沢	石目模様の鮮明性	石目の模様ムラ
実施例 26	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	1.70	P-2 2.5	7.0	バ-ブチル 3.0	石けん酸亜鉛 0.5	130	○	○	○
実施例 27	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	1.70	P-2 2.5	7.0	バ-ブチル 3.0	石けん酸亜鉛 0.5	130	○	○	○
実施例 28	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	1.70	P-9 2.5	7.0	バ-ブチル 3.0	石けん酸亜鉛 0.5	130	○	○	○
実施例 29	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	1.70	P-10 2.5	7.0	バ-ブチル 3.0	石けん酸亜鉛 0.5	130	○	○	○
比較例 12	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	2.00	使用せず	100	バ-ブチル 3.0	石けん酸亜鉛 0.5	130	×	×	×

MMA: メチルメタクリレート、NPGDMA: ネオベンチルグリコールジメタクリレート、EDMA: エチレングリコールジメタクリレート

【0145】プレミックスの増粘性

◎: 混練後、直ちに増粘し、べたつきのない取扱い性が良好なプレミックスが得られた。

【0146】○: べたつきのない取り扱い性が良好なプレミックスが得られたが、増粘には16時間以上要した。

【0147】△: 増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0148】×: 20時間以上経ってもべたつきがあり、取り扱い性が極めて不良であった。

【0149】成形品の光沢

◎: 光沢が極めて高い。

【0150】○+: 光沢がかなり高い。

【0151】○: 光沢が高い。

【0152】△: 光沢がある。

【0153】×: 光沢が低い。

【0154】成形品の表面平滑性

◎: ピンホールが全くなく、表面平滑性が極めて高い。

40 【0155】○: ピンホールがなく、表面平滑性が高い。

【0156】△: ピンホールがあり、表面平滑性が低い
×: ピンホールが多く、表面平滑性が極めて低い。

【0157】成形品の石目の鮮明性

◎: 極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。

【0158】○: 鮮明で意匠性に優れる。

【0159】△: 石目がややぼやけており、意匠性に劣る。

【0160】×: 石目がぼやけており、非常に意匠性に劣る。

【0161】成形品の石目の模様ムラ

◎：模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。

【0162】○：模様ムラがなく、意匠性に優れる。

【0163】△：模様ムラがあり、意匠性に劣る。

【0164】×：模様ムラがひどく、非常に意匠性に劣る。

【0165】プレミックスの連続生産性

◎：押し出し機内で混練中に直ちに増粘し、押し出し機先端よりべたつきのない取扱性が良好なアクリル系プレミックスが連続的に得られた。

【0166】×：押し出し機内で混練中には増粘せず、押し出し機先端より押し出されたアクリル系プレミックスは、べたつきがあり、取り扱い性が極めて不良であった。

【0167】プレミックス賦型物の形状安定性

◎：所定の形状のダイを用いて押し出した場合に、所定の断面形状を有するプレミックス賦型物が得られた。

【0168】×：所定の形状のダイを用いて押し出したが、押し出したアクリル系プレミックスは所定の形状をとどめなかった。

【0169】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、増粘剤として特定の重合体粉末を用いることにより、増粘特性に優れたアクリル系樹脂組成物を得ることが可能になり、また、このアクリル系樹脂組成物によって、生産性が高く、高温成形に適し、成形加工性に優れたプレミ

クスを得ることが可能になり、さらにこれを用いて製造されるアクリル系人工大理石は優れた外観を有しており、工業上非常に有益なものである。

【図面の簡単な説明】

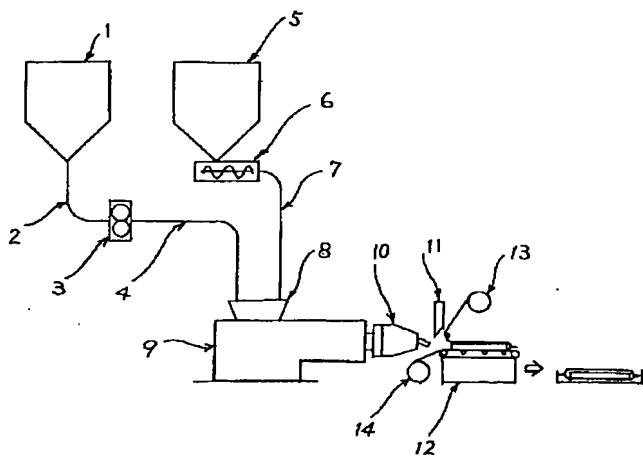
【図1】本発明のプレミックスの連続製造方法の一例を模式図的に示したものである。

【図2】シート状に賦型したプレミックスの一例を模式図的に示したものである。

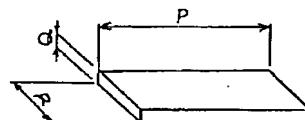
【符号の説明】

10	1 タンク
	2 送液管 a
	3 送液ポンプ
	4 送液管 b
	5 容器
	6 定量フィーダ
	7 配管
	8 ホッパ
	9 混練押し出し機
20	10 押し出しダイ
	11 カッタ
	12 コンベア
	13 上カバーフィルム
	14 下カバーフィルム
	P 長さ
	Q 厚さ
	R 幅

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中原 穎仁

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内